

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **11-140272**

(43)Date of publication of application : **25.05.1999**

(51)Int.Cl.

**C08L 59/00**  
**C08K 3/04**  
**C08K 5/17**  
**C08K 5/3477**  
**C08K 9/04**  
**//(C08L 59/00**  
**C08L 23:04**  
**C08L 77:00**  
**C08L 71:02 )**

(21)Application number : **09-310634**

(71)Applicant : **POLYPLASTICS CO**

(22)Date of filing : **12.11.1997**

(72)Inventor : **FUKAZAWA YOSHIHITO**

## (54) COLORED COMPOSITION OF POLYACETAL RESIN

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject composition hardly generating formaldehyde smell, and capable of reducing the generation of an attachment to the metal mold by including a polyacetal resin, a specific carbon black, an amine-based antioxidant and a nitrogen-containing compound.

**SOLUTION:** This colored composition of a polyacetal resin comprises (A) 100 pts.wt. polyacetal resin, (B) 0.1-30 pts.wt., preferably 0.5-20 pts.wt. carbon black previously subjected to an integration treatment with an ethylenic polymer compound (e.g. a low density polyethylene) of 0.3-8 weight times, preferably 0.5-5 weight times as much as the carbon black, expressed in terms of the carbon black, (C) 0.01-5 pts.wt., preferably 0.05-2 pts.wt. amine-based antioxidant [e.g. 4,4-bis( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)diphenylamine], (D) 0.1-10 pts.wt., preferably 0.5-5 pts.wt. nitrogen-containing compound (e.g. melamine) and (E) optionally 0.1-10 pts.wt. polyalkylene glycol-based compound, etc.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

**01.04.2004**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) Polyacetal resin 100 It is (B) to the weight section. It is carbon black beforehand. A twice [ 0.3 – 8 weight ] as many ethylene system high molecular compound as this makes carbon black the carbon black by which unification processing is carried out. 0.1 – 30 weight section and (C) Amine system antioxidant 0.01 – 5 weight section and (D) Nitrogen content compound Polyacetal resin coloring constituent which comes to blend 0.1 – 10 weight section.

[Claim 2] (D) A melamine and/or the melting point Polyacetal resin coloring constituent according to claim 1 which is a polyamide 230 degrees C or less. [ the nitrogen content compound of a component ]

[Claim 3] Furthermore, (E) It is polyacetal resin about a polyalkylene glycol system compound. 100 As opposed to the weight section Polyacetal resin coloring constituent according to claim 1 or 2 which comes to carry out 0.1–10 weight section combination.

[Claim 4] (D) The polyacetal resin coloring constituent according to claim 3 whose nitrogen content compound of a component is a melamine.

[Translation done.]

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention has little generating of the thermal stability at the time of kneading or shaping, especially a formaldehyde smell, and relates to the polyacetal resin coloring constituent with which generating of a metal mold affix was improved.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it excels also in a mechanical property, fatigue resistance, an antifriction and abrasiveness, chemical resistance, thermal resistance, and a moldability, polyacetal resin is widely used in fields, such as an automobile, the electrical and electric equipment, other precision instruments, and building-materials piping. However, particulars come to be further required also of the property as the ingredient; and the resin constituent which blended various additives with polyacetal resin and has improved the property is manufactured as an application spreads. The polyacetal resin which blended carbon black is used in order to give weatherproof improvement, conductivity, etc. to those one. However, polyacetal resin has the fault said that thermal stability falls remarkably by combination of carbon black. For this reason, when blending comparatively many carbon black by production of the object of grants, such as weatherability and conductivity, or a color masterbatch etc., the formaldehyde smell which has stimulative at the time of kneading is generated, and if work environment is worsened or rear-spring-supporter shaping is carried out to long duration using this resin constituent, a fines-like object and tarry material (mould deposit) adhere in a metal mold side, and it has the fault on a fabricating operation, such as causing aggravation of a mold-goods appearance. The effectiveness was insufficient although the method of processing carbon black with the approach of adding an ethylene system copolymer, the approach of adding an epoxy compound, the approach of adding a lubricating oil, an amine system compound, etc. as a means which raises kneading of the polyacetal resin with which carbon black was blended, or the thermal stability at the time of a fabricating operation etc. was proposed. In order to solve this problem, this invention persons previously in JP,7-173369,A The carbon black by which unification processing was beforehand carried out with the ethylene system high molecular compound Although the approach of blending into a polyacetal resin constituent with one or more sorts of compounds and the hindered phenol system compound which are chosen from a nitrogen content compound, a fatty-acid-ester compound, and a specific metal content compound was proposed In moldabilities, such as deposit nature on the front face of metal mold at the time of shaping of the generating gas at the time of heating melting, and mixed elegance with a natural color pellet, it is still inadequate, and was especially anxious for the improvement.

[0003]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete this invention, as a result of inquiring wholeheartedly so that there may be little generating of the thermal stability at the time of kneading or shaping especially a formaldehyde smell and it may obtain the polyacetal resin coloring constituent with which generating of a metal mold affix was improved in view of the above-mentioned technical problem. That is, this invention is (A). Polyacetal resin It is (B) to the 100 weight sections. It is carbon black beforehand. A twice [ 0. - 8 weight ] as many ethylene system high molecular compound as this makes carbon black the carbon black b which unification processing is carried out. 0.1 - 30 weight section and (C) The amine system antioxidant 0.01 - 5 weight sections (D) Nitrogen content compound It is the polyacetal resin coloring constituent which comes to blend 0.1 - 10 weight section.

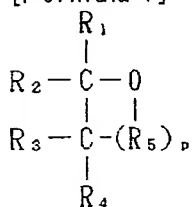
[0004]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the constituent of the constituent of this invention is explained in detail. (A) used by this invention Polyacetal resin is the high molecular compound which makes an oxy-methylene group (-CH<sub>2</sub>O-) a main configuration unit, the polyacetal copolymer which carries out little content of other configuration units in addition to an oxy-methylene group is desirable, and since thermal stability, a

mechanical strength, etc. in which the polyacetal copolymer to which it comes to carry out copolymerization of the comonomer component one to 10% of the weight especially preferably was excellent 0.5 to 30% of the weight can be held, it is desirable. Moreover, as for an acetal copolymer, a molecule may have not only a line but branching structure and the structure of cross linkage. Although especially the comonomer component used for manufacture of a polyacetal copolymer is not limited, what has the structure of the general formula which generally carried out the following is used.

[0005]

[Formula 1]



[0006] However, they are that R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, and R<sub>4</sub> are the same or a different substituent. [ — A hydrogen atom, an alkyl group (it is the same that by which it has 1–5 carbon, and 0–3 hydrogen was permuted by the halogen atom, and the following), The alkyl group permuted with the halogen is meant. R<sub>5</sub> Or a methylene group, The methylene group or oxy-methylene group (in this case integer of p=0–3) permuted by the oxy-methylene group and the alkyl group, Or the divalent radical (p = 1 [ in this case ]) shown by –(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>–OCH<sub>2</sub> (integer of q = 1–4) or –(O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>–OCH<sub>2</sub> (integer of q = 1–4) is shown. ]

As this comonomer, ethylene oxide, epichlorohydrin, 1, 3-dioxolane, a diethylene-glycol formal, 1, 4-butanediol formal, 1, 3-dioxane, propylene oxide, etc. are mentioned, for example.

[0007] Next, (B) used in this invention Especially as carbon black in a component, it is not limited and each carbon black manufactured by the furnace method, the channel process, and the acetylene method is used. The above-mentioned carbon black is not used as it is, but the place by which it is characterized [ of this invention ] has it in the point which adds that by which unification processing is beforehand carried out with the ethylene system high molecular compound, and is blended. what the ethylene system high molecular compound used here has polyacetal and compatibility, and extrudes, sets to a forming cycle, and is not deteriorated and decomposed remarkably in itself — still thicker — thin — it is — it is — what an exfoliation phenomenon does not produce in complicated mold goods is desirable. Although it is usable even if it is two or more sorts of mixture, even when denaturation ethylene copolymers, such as low density polyethylene, high density polyethylene, an ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene-acrylic ester copolymer, ethylene-alpha olefin copolymers, or these (\*\*) polymers, polyethylene wax, etc. are mentioned and these things are independent as these ethylene system high molecular compounds, low density polyethylene and/or high density polyethylene are preferably used from fields, such as thermal stability and cost. Moreover, unification processing of carbon black can be performed using the dry color Ling's method, the masterbatch method, etc. For example, it can fully mix and knead until it unifies heating the specified quantity of carbon black and an ethylene system high molecular compound using a kneader, a Banbury mixer, a roll mill, an extruder, etc., and the kneading object with which carbon black was distributed minutely enough in said high molecular compound can be prepared. About the configuration of a kneading object, any are sufficient as powder, a pellet type, etc. here. in addition, the above-mentioned — setting — further — suitable amount concomitant use of a request of additives, such as dyes and pigments other than carbon black, an antioxidant, and lubricant, — it can also carry out. the dues of the ethylene system high molecular compound used for the above-mentioned manufacturing method receive carbon black — 0.3 – 8 weight twice — desirable — 0.5 – 5 weight twice — further — desirable — It is 0.7 – 2 weight twice. The amount of the ethylene system high molecular compound used here It becomes easy to produce the exfoliation depended badly [ distribution of an ethylene system high molecular compound ] in the physical properties of polyacetal resin original falling if kneading is difficult and exceeds 8 weight twice, and is not desirable less than [ 0.3 weight twice ]. Moreover, (B) It is polyacetal resin although it changes with the application of a constituent, and objects about the amount of the component used. It is an amount of carbon black to the 100 weight sections. It is 0.1 – 30 weight section. desirable — When using carbon black for high concentration, such as production of 0.5 – 20 weight section, especially a color masterbatch, in 3 – 15 weight section, it is used suitably. Here In under the 0.1 weight sections, if a weatherproof improvement is not enough and exceeds 30 weight sections, it is [ physical-properties lowering of polyacetal resin ] and is not desirable.

[0008] next, (C) used in this invention an amine system antioxidant — polyacetal resin the 100 weight sections — receiving — 0.01 – 5 weight section — it is preferably used in the range of 0.05 – 2 weight section. In under the 0.01 weight section, it is not desirable in order for the matter added when the thermal stability improvemer

effect was low and exceeded 5 weight sections to carry out bleeding and to cause a poor appearance. As an amine system anti-oxidant, 4 and 4-screw (alpha and alpha-dimethylbenzyl) diphenylamine, Phenyl-alpha-naphthylamine, phenyl-beta-naphthylamine, N, and N'-diphenyl-p-phenylene diamine, N and N'-G beta-naphthyl-p-phenylene diamine and N-cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylene diamine, N-phenylene-N'-isopropyl-p-phenylene diamine etc. is mentioned, these at least one sort or two sorts or more can be used, and 4 and 4-screw (alpha and alpha-dimethylbenzyl) diphenylamine is used preferably.

[0009] next, (D) used in this invention a nitrogen content compound — polyacetal resin 100 the weight section — receiving — 0.1 – 10 weight section — desirable — It is used in the range of 0.5 – 5 weight section. In under the 0.1 weight section, the matter added when the thermal stability improvement effect was low and exceeded 10 weight sections carries out bleeding, and a poor appearance generates and is not desirable. as a nitrogen content compound — a melamine and its derivative, nylon 6, and Nylon 610 Nylon 6, 66–610, Nylon 11, independent [ like Nylon 12 ], or a copolymerization polyamide, From a caprolactam to the permutation polyamide which has a methylol radical etc., nylon salt, and composition Or polyamides, such as polyester amide compounded from combination with a caprolactone and a caprolactam Polyaminotriazole, dicarboxylic acid dihydrazide, the heating condensation product compounded by heating from a urea, The nitrogen-containing condensation polymer compounded from a urea and diamines, the urea heating condensation product which heats a urea and is compounded, URASHIRU, cyanoguanidines, and urethane are mentioned, these at least one sort or two sorts or more can be used, and they are a melamine and/or nylon 6, and Nylon 610 preferably. Nylon 6 and 66–610 It is used.

[0010] next, this invention — setting — a polyalkylene glycol system compound — (E) what is used by request as a component — it is — the loadings — polyacetal resin 100 the weight section — receiving — 0.1 – 10 weight section — desirable — It is used in the range of 0.5 – 5 weight section. In under the 0.1 weight section, since the matter added when the thermal stability improvement effect was low and exceeded 10 weight sections carries out bleeding, a poor appearance occurs or mechanical physical properties are spoiled, it is not desirable. (E) As a polyalkylene glycol system compound, both homopolymers, such as ethylene glycol, propylene glycol, and tetramethylene glycol, and these copolymers and a derivative can be used, and a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, a polytetramethylene glycol, a polyoxyethylene polyoxypropylene copolymer, polyoxyethylene polyoxypropylene glyceryl ether, the polyoxyethylene polyoxypropylene monobutyl ether, etc. are specifically illustrated. Moreover, the molecular weight of a polyalkylene glycol system compound is 2000–20000 as number average molecular weight. It is desirable. Also in these, a polyethylene glycol, polyoxyethylene polyoxypropylene copolymers, and those derivatives are used especially preferably.

[0011] These (E) Generally the melting point is low, it is extruded compared with a nylon system compound with the comparatively high melting point, and broad setting out is possible for it in extrusion condition sides, such as working temperature, a screw speed, or discharge quantity per time amount, it is advantageous on a real activity, and when a melamine is especially used as a (D) nitrogen content compound, the combined effect of the component is remarkable.

[0012] Various, still better known additives can be blended with the polyacetal resin constituent of this invention. For example, they are inorganic [ such as various kinds of release agents, a nucleating additive, an antistatic agent, and a surfactant, ], an organic compound, or various polymers. Moreover, if it is within the limits to which the engine performance of mold goods made into the object of this invention is not reduced substantially, it is also possible in bulking agents, such as the shape of fibrous [ such as inorganic /well-known /, organic, and a metal, ], tabular, and a powder, one sort or to compound two or more sorts and to blend. As an example of such an inorganic bulking agent, although a glass fiber, a potassium titanate fiber, a glass bead, talc, a mica, a white mica, wollastonite, a calcium carbonate, etc. are mentioned, it is not limited to these.

[0013] Especially the method of preparation of the constituent of this invention does not have a limit, and is easily prepared by the well-known facility and well-known approach which are generally used as the conventional resin constituent method of preparation. for example, the extruder after mixing i each component — \*\*\*\* extrusion — carrying out — a pellet — preparing — the appropriate approach of carrying out postforming, and ii — the pellet with which presentations once differ is prepared and the approach of carrying out specified quantity mixing of the pellet, presenting shaping, and obtaining the mold goods of the object presentation after shaping, the approach of teaching 1 of each component or 2 or more directly to an iii making machine, etc. can use all. Moreover, it is an approach desirable when performing homogeneity combination of these components to mix a part of resinous principle with components other than this as fine fine particles, and to add.

[0014] Moreover, the resin constituent concerning this invention can be fabricated by both extrusion molding, injection molding, compression molding the vacuum forming blow forming and foaming.

[0015]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention still more concretely, this invention is not limited to these examples. In addition, each weighted solidity of the example shown with a table 1 and the example of a comparison was calculated as follows.

1) it is filled up with pellet 8g by which generating capacity preparation was carried out in a melt indexer — after carrying out melting stagnation at 200 degree C for 5 minutes, it was made to flow out, applying a load, uptake of the formaldehyde to generate was carried out, and it measured in the acetylacetone method, and expressed as weight (ppm) of the generating formaldehyde to the resin per unit weight.

2) About the pellet by which shaping test preparation was carried out, it is pentaerythritol tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate]. 0.3 % of the weight, 12-hydroxy calcium stearate Carbon concentration using the acetal copolymer resin which added and prepared 0.1 % of the weight and 0.15 % of the weight of melamines It diluted so that it might become 0.5 % of the weight (all inside of a constituent), and the continuous-molding trial was carried out on condition that the following.

Injection molding machine; Toshiba IS30EPN (product made from Toshiba Machine Plastics Engineering)

Cylinder temperature; 210 degree-C injection pressure; 750 kg/cm<sup>2</sup> injection time amount; 1.5-second cooldown delay; 1.5-second die temperature; Visual observation estimated the condition of the sludge of metal mold for the product of 30 \*\* specification configuration after 24-hour shaping in five steps.

1: A sludge is not accepted at all.

2: A sludge is hardly accepted.

3: A sludge is accepted slightly.

4: A little many sludges are accepted.

5: The sludge has adhered so much.

[0016] examples 1-7 (A) polyacetal resin (the Polyplastics make —) To trade name Duracon (B-1) Carbon black by which unification processing is carried out with the ethylene high molecular compound (1.0 furnace black by which unification processing was carried out with twice [ weight ] as many low density polyethylene as this), (C-1 to C-2) After adding and mixing at a rate which shows an amine system antioxidant, a nitrogen (D-1 to D-3) content compound, and (E-1 to E-2) a polyalkylene glycol system compound in a table 1, melting kneading was carried out with the 2 shaft extruder, and the constituent of a pellet type was prepared.

Subsequently, the above-mentioned assessment was performed using this pellet. A result is shown in a table 1. When a nitrogen content compound was not blended for one to example of comparison 7 comparison (example of a comparison), a hindered phenolic antioxidant was used (examples 2-5 of a comparison) and non-processed carbon black (furnace black) was used (example 6 of a comparison), the pellet was prepared and evaluated like the example about the case (example 7 of a comparison) where non-processed carbon black and polyethylene are added further simply. A result is shown in a table 1.

[0017]

[A table 1]

	単位	実 施 例							比 較 例						
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
(A) ポリアセタール	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B-1) 一体化処理されたカーボンブラック	"	25.3	25.6	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8	25.1	25.3	25.6	25.8	25.8		
(B-1)カーボンブラック	"													11.4	12.9
低密度ポリエチレン	"														12.9
(C-1) アミン系酸化防止剤-1	"	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5					0.5	0.5
(C-2) アミン系酸化防止剤-2	"				0.5										
(C-1)ヒンダードフェノール系酸化防止剤	"									0.5	0.5	0.5	0.5		
(D-1) メラミン	"	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5		0.5	0.5	0.5	0.5
(D-2) ナイロン 6 (融点=215℃)	"		2	2	2						2	2		2	2
(D-3) ナイロン 6・66・610 (融点=145~160℃)	"					2									
(E-1) ポリエチレングリコール	"						2						2		
(E-2) ポリオキシエチレンポリオキシプロ ピレン共重合体	"							2							
発 生 ガ ス 量	ppm	100	110	60	65	55	75	80	380	290	320	170	200	830	640
連続成形試験結果	—	2	2	1	1	1	1	1	5	4	4	3	3	5	5

[0018] Notes

(C-1) The amine system anti-oxidant -1 4 and 4-screw (alpha and alpha-dimethylbenzyl) diphenylamine (C-2) [ amine system anti-oxidant-2N and ]'-diphenyl-p-phenylene-diamine (C'-1) hindered phenolic antioxidant: Pentaerythritol tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate]

[0019]

[Effect of the Invention] Compared with the conventional coloring resin constituent containing carbon black, the constituent of this invention is excellent in thermal stability, and also to continuous molding of long duration, there is little generating of the sludge to metal mold, and it contributes it to improvement in productivity greatly so that clearly [ in the above explanation and an example ].

[Translation done.]

9



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-140272

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
C 0 8 L 59/00		C 0 8 L 59/00
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04
5/17		5/17
5/3477		5/3477
9/04		9/04
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願平9-310634	(71) 出願人	390006323 ポリプラスチックス株式会社 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号
(22) 出願日	平成9年(1997)11月12日	(72) 発明者	深沢 至仁 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ポリアセタール樹脂着色組成物

(57) 【要約】

【課題】 混練時あるいは成形時の熱安定性、特にホルムアルデヒド臭の発生が少なく、また金型付着物の発生が改良されたポリアセタール樹脂着色組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ポリアセタール樹脂 100重量部に対して、(B) 予めカーボンブラックの 0.3～8重量倍のエチレン系高分子化合物が一体化処理されているカーボンブラックをカーボンブラックとして 0.1～30重量部、(C) アミン系酸化防止剤 0.01～5重量部、(D) 窒素含有化合物 0.1～10重量部を配合したポリアセタール樹脂着色組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) ポリアセタール樹脂 100 重量部に対して、

(B) 予めカーボンブラックの 0.3～8 重量倍のエチレン系高分子化合物が一体化処理されているカーボンブラックをカーボンブラックとして 0.1～30重量部、

(C) アミン系酸化防止剤 0.01～5 重量部、

(D) 窒素含有化合物 0.1～10重量部を配合してなるポリアセタール樹脂着色組成物。

【請求項2】(D) 成分の窒素含有化合物がメラミン及び／又は融点が 230℃以下のポリアミドである請求項1記載のポリアセタール樹脂着色組成物。

【請求項3】更に(E) ポリアルキレングリコール系化合物をポリアセタール樹脂 100 重量部に対して 0.1～10重量部配合してなる請求項1又は2記載のポリアセタール樹脂着色組成物。

【請求項4】(D) 成分の窒素含有化合物がメラミンである請求項3記載のポリアセタール樹脂着色組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、混練時あるいは成形時の熱安定性、特にホルムアルデヒド臭の発生が少なく、また金型付着物の発生が改良されたポリアセタール樹脂着色組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ポリアセタール樹脂は、機械的性質、耐疲労性、耐摩擦・摩耗性、耐薬品性、耐熱性及び成形性にも優れているため、自動車、電気・電子機器その他精密機械、建材配管等の分野において広く利用されている。しかし用途が広がるにつれて、その材料としての性質にもさらに特殊性が要求されるようになり、ポリアセタール樹脂に各種添加剤を配合してその性質を改善した樹脂組成物が製造されている。それらの一つに、耐候性向上、導電性等を付与する目的で、カーボンブラックを配合したポリアセタール樹脂が用いられている。しかしながら、ポリアセタール樹脂は、カーボンブラックの配合により熱安定性が著しく低下するという欠点がある。このため、耐候性、導電性等付与の目的あるいはカラーマスターバッチの生産等でカーボンブラックを比較的多く配合する場合、混練時に刺激性のあるホルムアルデヒド臭を発生し、作業環境を悪化させたり、かかる樹脂組成物を用いて長時間にわたり成形を行うと金型面内に微粉状物、タール状物（モールドデポジット）が付着して成形品外観の悪化を招くなど成形加工上の欠点を有している。カーボンブラックの配合されたポリアセタール樹脂の混練あるいは成形加工時の熱安定性を向上させる手段としては、エチレン系共重合体を添加する方法、エポキシ化合物を添加する方法、潤滑油を添加する方法、アミン系化合物等でカーボンブラックを処理する方法等が提案されているが、その

効果は不十分であった。この問題を解決するため、本発明者らは先に特開平7-173369号公報にて、予めエチレン系高分子化合物と一体化処理されたカーボンブラックを、窒素含有化合物、脂肪酸エステル化合物、特定の金属含有化合物から選ばれる1種以上の化合物およびヒンダードフェノール系化合物と共にポリアセタール樹脂組成物中に配合する方法を提案したが、特に加熱熔融時の発生ガスおよびナチュラル色ベレットとの混合品の成形時における金型表面への析出性等の成形性において未だ不十分であり、その改善が切望されていた。

## 【0003】

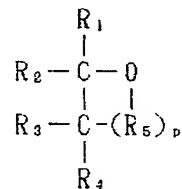
【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題に鑑み、混練時あるいは成形時の熱安定性、特にホルムアルデヒド臭の発生が少なく、また金型付着物の発生が改良されたポリアセタール樹脂着色組成物を得べく鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、(A) ポリアセタール樹脂 100重量部に対して、(B) 予めカーボンブラックの 0.3～8 重量倍のエチレン系高分子化合物が一体化処理されているカーボンブラックをカーボンブラックとして 0.1～30重量部、(C) アミン系酸化防止剤0.01～5 重量部(D) 窒素含有化合物 0.1～10重量部を配合してなるポリアセタール樹脂着色組成物である。

## 【0004】

【発明の実施の形態】以下、本発明の組成物の構成成分について詳しく説明する。本発明で用いられる(A) ポリアセタール樹脂とは、オキシメチレン基(-CH<sub>2</sub>O-)を主たる構成単位とする高分子化合物で、オキシメチレン基以外に他の構成単位を少量含有するポリアセタールコポリマーが好ましく、特にモノマー成分を0.5～30重量%、好ましくは1～10重量%共重合させてなるポリアセタールコポリマーが優れた熱安定性、機械的強度等を保持できるので好ましい。また、アセタールコポリマーは、分子が線状のみならず、分岐構造、架橋構造を有するものであっても良い。ポリアセタールコポリマーの製造に用いるモノマー成分は特に限定されないが、一般的に下記した一般式の構造を有するものが用いられる。

## 【0005】

## 【化1】



【0006】〔但し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は同一または異なる置換基であり、水素原子、アルキル基（1～5個の炭素を有し0～3個の水素がハロゲン原子で置換されたもの、以下同じ）、または、ハロゲンで置換されたアルキル基を意味し、R<sub>5</sub>はメチレン基、オキシメチレン基、ア

ルキル基で置換されたメチレン基もしくはオキシメチレン基（この場合  $p = 0 \sim 3$  の整数）、あるいは  $-(CH_2)_q-OCH_3$  ( $q = 1 \sim 4$  の整数) または  $-(O-CH_2-CH_2)_q-OCH_3$  ( $q = 1 \sim 4$  の整数) で示される 2 価の基（この場合  $p = 1$ ）を示す。）

該モノマーとしては、例えばエチレンオキシド、エビクロルヒドリン、1,3-ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマル、1,4-ブタンジオールホルマル、1,3-ジオキサン、プロピレンオキシド等が挙げられる。

【0007】次に本発明において使用される(B)成分中のカーボンブラックとしては、特に限定されるものではなく、ファーネス法、チャンネル法、アセチレン法で製造されたカーボンブラックが何れも用いられる。本発明の特徴とするところは、上記のカーボンブラックがそのまま用いられるのではなく、予めエチレン系高分子化合物と一体化処理されているものを添加、配合する点にある。ここで用いられるエチレン系高分子化合物は、ポリアセタールと相容性があり、押出し、成形工程においてそれ自身著しく変質、分解しないもの、更には、肉厚の薄いあるいは複雑な成形品においても剥離現象が生じないものが好ましい。これらのエチレン系高分子化合物としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体あるいはこれらの(共)重合体等の変性エチレン共重合体、更にはポリエチレンワックス等が挙げられ、これらのものは単独でも2種以上の混合物であっても使用可能であるが、熱安定性、コスト等の面から低密度ポリエチレン及び/又は高密度ポリエチレンが好ましく用いられる。又、カーボンブラックの一体化処理はドライカラーリング法、マスターバッチ法等を用いて行うことができる。例えば、カーボンブラックとエチレン系高分子化合物の所定量をニーダー、バンバリーミキサー、ミキシングロール、押出し機等を用いて、加熱しながら一体化するまで十分に混合、混練して、カーボンブラックが前記高分子化合物中に十分に微細に分散された混練物を調製することができる。ここで混練物の形状については粉状、ペレット状等いずれでも良い。なお前述において更にカーボンブラック以外の染料、酸化防止剤、滑剤等の添加剤を所望の適当量併用することもできる。前述の製造法に用いられるエチレン系高分子化合物の使用料はカーボンブラックに対して、0.3~8重量倍、好ましくは0.5~5重量倍、更に好ましくは0.7~2重量倍である。ここでエチレン系高分子化合物の使用量が0.3重量倍未満では混練が困難であり、又、8重量倍を超えてはポリアセタール樹脂本来の物性が低下したり、エチレン系高分子化合物の分散不良による剥離が生じ易くなり、好ましくない。又、(B)成分の使用量については組成物の用途、目的により異なるが、ポリアセタール樹脂 100

重量部に対し、カーボンブラック量として0.1~30重量部である。好ましくは0.5~20重量部、特にカラーマスターバッチの生産等高濃度にカーボンブラックを使用する場合は3~15重量部において好適に用いられる。ここで0.1重量部未満では耐候性等の改善が十分でなく、又、30重量部を超えてはポリアセタール樹脂の物性低下があり好ましくない。

【0008】次に、本発明において使用される(C)アミン系酸化防止剤は、ポリアセタール樹脂 100重量部に対して0.01~5重量部、好ましくは0.05~2重量部の範囲で使用される。0.01重量部未満では熱安定性改善効果が低く、5重量部を超えると添加した物質がブリードし外観不良等を起こすため好ましくない。アミン系酸化防止剤としては、4,4-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、フェニル- $\beta$ -ナフチルアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ- $\beta$ -ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニレン-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン等が挙げられ、これらの少なくとも1種あるいは2種以上を使用することができ、好ましくは4,4-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)ジフェニルアミンが用いられる。

【0009】次に、本発明において用いられる(D)窒素含有化合物は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部の範囲で使用される。0.1重量部未満では熱安定性改善効果が低く、10重量部を超えると添加した物質がブリードし外観不良が発生し好ましくない。窒素含有化合物としてはメラミンおよびその誘導体、ナイロン6、ナイロン610、ナイロン6・66・610、ナイロン11、ナイロン12の如き単独又は共重合ポリアミド、メチロール基等を有する置換ポリアミド、ナイロン塩、カプロラクタムとから合成、又はカプロラクトン、カプロラクタムとの組み合わせから合成されるポリエステルアミド等のポリアミド類、ポリアミノトリアゾール、ジカルボン酸ジヒドライド、尿素から加熱により合成される加熱縮合体、尿素及びジアミン類とから合成される含窒素縮合重合体、尿素を加熱して合成される尿素加熱縮合体、ウラシル類、シアノグアニジン類、ウレタン類等が挙げられ、これらの少なくとも1種あるいは2種以上を使用することができ、好ましくはメラミン及び/又はナイロン6、ナイロン610、ナイロン6・66・610が用いられる。

【0010】次に、本発明において、ポリアルキレングリコール系化合物は、(E)成分として所望により用いられるものであり、その配合量は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部の範囲で使用される。0.1重量部未満では熱安定性改善効果が低く、10重量部を超えると添加した物質がブリードし外観不良が発生したり、あるいは機械的物性

が損なわれるため好ましくない。(E) ポリアルキレングリコール系化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール等の単体重合体及びこれらの共重合体、誘導体の何れも使用することができ、具体的にはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリセリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノブチルエーテル等が例示される。又、ポリアルキレングリコール系化合物の分子量は、数平均分子量として2000~20000が好ましい。これらの中でも、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体及びそれらの誘導体が特に好ましく用いられる。

【0011】これら(E)成分は、一般的に融点が低く、比較的融点の高いナイロン系化合物に比べると押出し加工温度、スクリー回転数あるいは時間当たりの吐出量等の押出し条件面において幅広い設定が可能であり、実使用上有利であり、特に(D)窒素含有化合物としてメラミンを使用した場合に併用効果が顕著である。

【0012】本発明のポリアセタール樹脂組成物には、更に公知の各種添加剤を配合し得る。例えば、各種の離型剤、核剤、帯電防止剤、界面活性剤等の無機、有機化合物あるいは各種ポリマー等である。また、本発明の目的とする成形品の性能を大幅に低下させない範囲内であるならば、公知の無機、有機、金属等の繊維状、板状、粉粒状等の充填剤を1種または2種以上複合させて配合することも可能である。このような無機充填剤の例としては、ガラス繊維、チタン酸カリウム繊維、ガラスビーズ、タルク、マイカ、白マイカ、ウォラストナイト、炭酸カルシウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0013】本発明の組成物の調製法は特に制限がなく、従来の樹脂組成物調製法として一般に用いられている公知の設備と方法により容易に調製される。例えば、i)各成分を混合した後、押出機により練込押出してペレットを調製し、しかる後成形する方法、ii)一旦組成の異なるペレットを調製し、そのペレットを所定量混合して成形に供し成形後に目的組成の成形品を得る方法、iii)成形機に各成分の1又は2以上を直接仕込む方法等、何れも使用できる。また、樹脂成分の一部を細かい粉体としてこれ以外の成分と混合し添加することは、これらの成分の均一配合を行う上で好ましい方法である。

【0014】また、本発明に係る樹脂組成物は、押出成形、射出成形、圧縮成形、真空成形、吹込成形、発泡成形のいずれによっても成形可能である。

【0015】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるもので

はない。尚、表1にて示す実施例及び比較例の各特性値は次のようにして求めた。

#### 1) 発生ガス量

調製されたペレット8gをメルトインデクサー内に充填し、200℃で5分熔融滞留させた後、荷重をかけて流出させ、発生するホルムアルデヒドを捕集して、アセチルアセトン法にて測定し、単位重量当たりの樹脂に対する発生ホルムアルデヒドの重量(ppm)として表した。

#### 2) 成形試験

調製されたペレットを、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕0.3重量%、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム0.1重量%およびメラミン0.15重量%を添加し調製したアセタールコポリマー樹脂を用いて、カーボン濃度が0.5重量%(全組成物中)となるように希釈し、以下の条件で連続成形試験を実施した。

射出成形機; 東芝IS30EPN(株)東芝機械プラスチックエンジニアリング製)

シリンダー温度; 210℃

射出圧力; 750kPa/cm<sup>2</sup>

射出時間; 1.5秒

冷却時間; 1.5秒

金型温度; 30℃

特定形状の製品を24時間成形後、金型の析出物の状態を目視観察にて5段階で評価した。

1:析出物が全く認められない。

2:析出物が殆ど認められない。

3:析出物が僅かに認められる。

4:析出物がやや多く認められる。

5:析出物が多量に付着している。

#### 【0016】実施例1~7

(A)ポリアセタール樹脂(ポリプラスチック(株)

製、商品名ジュラコン)に、(B-1)エチレン高分子化合物で一体化処理されているカーボンブラック(1.0重量倍の低密度ポリエチレンと一体化処理されたファーンブラック)、(C-1~C-2)アミン系酸化防止剤、(D-1~D-3)窒素含有化合物、および(E-1~E-2)ポリアルキレングリコール系化合物を表1に示す割合で添加し、混合した後、二軸押出し機により熔融混練し、ペレット状の組成物を調製した。次いでこのペレットを用いて、上記の評価を行った。結果を表1に示す。

#### 比較例1~7

比較のため、窒素含有化合物を配合しない場合(比較例1)、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を用いた場合(比較例2~5)、無処理のカーボンブラック(ファーンブラック)を用いた場合(比較例6)、更には無処理のカーボンブラックとポリエチレンを単純に添加した場合(比較例7)について、実施例と同様にペレットを調製し、評価した。結果を表1に示す。

#### 【0017】

【表1】

	単位	実施例							比較例						
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
(A) ポリアセタール	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B-1) 一体化処理されたカーボンブラック	"	25.3	25.6	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8	25.1	25.3	25.6	25.8	25.8		
(B-1) カーボンブラック	"													11.4	12.9
低密度ポリエチレン	"														12.9
(C-1) アミン系酸化防止剤-1	"	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5					0.5	0.5
(C-2) アミン系酸化防止剤-2	"				0.5										
(C'-1) ヒンダードフェノール系酸化防止剤	"									0.5	0.5	0.5	0.5		
(D-1) メラミン	"	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5		0.5	0.5	0.5	0.5
(D-2) ナイロン6 (融点=215℃)	"		2	2	2						2	2		2	2
(D-3) ナイロン6・66・610 (融点=145~160℃)	"					2									
(E-1) ポリエチレングリコール	"						2						2		
(E-2) ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体	"							2							
発生ガス量	ppm	100	110	60	65	55	75	80	380	290	320	170	200	830	640
連続成形試験結果	—	2	2	1	1	1	1	1	5	4	4	3	3	5	5

【0018】注)

(C-1) アミン系酸化防止剤-1: 4,4-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン

(C-2) アミン系酸化防止剤-2: N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン

(C'-1) ヒンダードフェノール系酸化防止剤: ペンタエリスリトールテトラキス

[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

【0019】

【発明の効果】以上の説明及び実施例にて明らかな如く、本発明の組成物は従来のカーボンブラック入り着色樹脂組成物に比べ、熱安定性が優れ、また長時間の連続成形に対しても金型への析出物の発生が少なく、生産性

の向上に大きく寄与するものである。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F 1

//(C 0 8 L 59/00

23:04

77:00

71:02)

